

4,730,020



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 195 931
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86102145.9
22 Anmeldetag: 19.02.86

Int. Cl.: **C 09 D 3/80, C 08 L 25/14**

30 Priorität: 27.02.85 AT 571/85

33 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 01.10.86
Patentblatt 86/40

34 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft,
A-8402 Werndorf (AT)

72 Erfinder: Wilfinger, Werner, Dr., Händelstrasse 52,
A-8010 Graz (AT)
Erfinder: Zima, Herbert, Dr., Eichenweg 7, A-8042 Graz
(AT)
Erfinder: Stanla, Herbert, Warenhauserstrasse 30 g,
A-8073 Feldkirchen (AT)

74 Vertreter: Pitter, Robert, Dr. et al,
Leechgasse 21 Postfach 181, A-8010 Graz (AT)

54 Wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Herstellung von Basisschichten bei Zwischschichtlackierung.

57 Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Überzugsmittel, die Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, organische Hilfslösemittel und übliche Hilfsstoffe enthalten und welche zur Herstellung von Basisschichten («base coats») für Zweischichten-Decklackierungen, insbesondere für Metallpigmente enthaltende Basisschichten, dienen, auf der Basis von Acrylatcopolymeren.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen eine Kombination aus ausgewählten Acrylcopolymeren gelöst in definierten Lösemittelgemischen, farb- und/oder effaktabgebenden Pigmenten sowie gegebenenfalls Anteilen von Polymerdispersionen und Aminharzen dar.

Die Zubereitungen weisen besonders günstige applikatorische Eigenschaften auf und ergeben Decklackierungen mit ausgezeichneten Eigenschaften.

EP 0 195 931 A1

ACTORUM AG

1 Wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Herstellung von
Basisschichten bei Zweischicht-Decklackierung

Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Überzugs-
5 mittel zur Verwendung in Pigmente sowie gegebenenfalls
Füllstoffe, organische Hilfslösemittel und übliche
Hilfsstoffe enthaltenden Basisschichten ("base coats")
von Zweischicht-Decklackierungen, insbesondere in
Metallpigmente enthaltenden Basisschichten, auf
10 der Basis von Acrylatcopolymeren.

Bei der Automobillackierung, aber auch in anderen
Bereichen, in denen man Überzüge mit guter dekorativer
Wirkung und gleichzeitig einen guten Korrosionsschutz
15 wünscht, ist es üblich, Substrate mit mehreren, überein-
ander angeordneten Überzugsschichten zu versehen.

In neuerer Zeit werden Decklackierungen in zwei getrenn-
ten Arbeitsgängen appliziert. Hierbei wird zunächst ein
20 pigmentiertes Überzugsmittel (Basisschicht) und anschlie-
ßend eine transparente Deckschicht, d. h. in der Regel
ein Klarlack, der keine oder nur transparente Pigmente
enthält, aufgebracht. Zur Erzielung eines sogenannten
"metallic"-Effektes des Decklackes werden in der
25 Basisschicht metallische Pigmente verwendet.

In der industriellen Praxis der Automobillackierung
werden derzeit für diesen Zweck Überzugsmittel verwen-
det, die einen hohen Gehalt an organischen Lösemitteln
30 enthalten. Aus wirtschaftlichen Gründen und zur Verrin-
gerung der Umweltbelastung ist man seit vielen Jahren
bemüht, diese organischen Lösemittel in den Überzugsmit-
teln so weit wie möglich zu verringern. Es sind daher
Überzugsmittel bekannt geworden, die als Löse- oder
35 Dispergiermittel überwiegend Wasser enthalten und in

- 1 denen organische Lösemittel nur noch in geringen Mengen
enthalten sind.

So wird in der US 38 62 071 ein wasserverdünnbares
5 Bindemittelsystem für Metallic-Lacke aus einem wasser-
löslichen Acrylcopolymerisat und Hexamethoxymethylmel-
amin beschrieben, welches durch unvollständige Neutrali-
sation mit Aminen in einer dispersoiden Form vorliegt.
Eine wesentliche Eigenschaft von Metallic-Lackbinde-
10 mitteln, nämlich die Fixierung der Metallpigmentteilchen
in einer für den optischen Aspekt günstigen Lage,
wird in diesem Fall durch Zusatz eines wasserunlöslichen
Copolymerisats erreicht.

- 15 Gemäß GB 20 73 609 wird dieser Effekt in einer Basis-
schicht für eine Zweischichtlackierung durch Verwendung
intern vernetzter Copolymerdispersionen ("Mikrogele")
erhalten.

- 20 Auch gemäß EP-A 1 00 29 597 wird der gewünschte
Effekt durch einen teilweise dispersoiden Charakter des
wasserlöslichen Acrylatcopolymeren erreicht, wobei
dieser durch ein abgestimmtes Verhältnis zwischen den
Hydroxyl- und Carboxylgruppen bedingt ist.

- 25 In anderen Fällen wird versucht, die Eigenschaften
der Basisschicht durch Mitverwendung von Polyurethandis-
persionen (DE 32 10 051) oder Einbau von Celluloseestern
(DE 32 16 549) zu erreichen.

- 30 Allen oben erwähnten Zubereitungen haftet der wesentli-
che Nachteil an, daß die darin enthaltenen Bindemittel-
mischungen ihre rheologischen Eigenschaften, welche zur
Orientierung und Fixierung der stark anisotropen
35 Metallpigmentblättchen im Interesse eines optisch

- 3 -

1 günstigen Metalleffektes erforderlich sind, durch die
dispersoiden Bindemittelanteile und zusätzliche rheolo-
giebeeinflussende Komponenten, wie Thixotropiermittel
oder Füllstoffe erhalten.

5 Diese Maßnahmen sind jedoch entweder mit Beeinträchti-
gungen in bezug auf die Lagerbeständigkeit der Zuberei-
tungen bzw. der Applizierbarkeit, insbesondere auf
elektrostatischen Kochrotationszerstäuberanlagen, oder
10 in bezug auf die Wetterfestigkeit der Lackfilme verbunden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man wasser-
verdünnbare Zubereitungen für Basisschichten auf
Acrylatbasis, insbesondere für Metalleffektlacke
15 erhält, welche die Nachteile der bekannten Produkte
nicht aufweisen, wenn für die Formulierung der Zuberei-
tungen neben den ausgewählten Bindemitteln spezifische
Lösemittelkombinationen herangezogen werden.

20 Die Erfindung betrifft demgemäß wasserverdünnbare
Überzugsmittel zur Verwendung in Pigmente sowie gegebe-
nenfalls Füllstoffe, organische Hilfslösemittel und
übliche Hilfsstoffe enthaltenden Basisschichten ("base
coats") von Zweischicht-Decklackierungen, insbesondere
25 in Metallpigmente enthaltenden Basisschichten, auf der
Basis von Acrylatcopolymeren, welche dadurch gekennzeich-
net sind, daß die Basisschicht enthält

(A) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%
mindestens eines Copolymerisates mit
30 einer Glasübergangstemperatur zwischen
- 55°C und + 25°C, vorzugsweise zwischen
-50°C und 0°C und aufgebaut aus

(Aa) 40 bis 60 Gew.-% Vinyl- oder Vinylidenverbindungen,
welche außer der α, β -ethylenischen
35 Doppelbindung keine weiteren funktionel-
len Gruppen aufweisen,

- 1 (Ab) 30 bis 40 Gew.-% Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure und/oder
- (Ac) 30 bis 40 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylsäureamid,
- 5 (Ad) 2 bis 17 Gew.-% (Meth)acrylsäureamid,
- (Ae) 0 bis 8 Gew.-% alkoxy-methyliertes N-Methylol(meth)-acrylsäureamid,
- (Af) 2 bis 8 Gew.-% α, β -ethylenisch ungesättigte Mono-carbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure und
- 10 (Ag) 0 bis 0,8 Gew.-% einer di- α, β -ungesättigten Verbindung, vorzugsweise Divinylbenzol, mit der Maßgabe, daß eine 60 Gew.-%ige Lösung des Copolymerisats in Ethanol nach Neutralisation der
- 15 Carboxylgruppen mit Ammoniak bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 7,2 bis 7,5 (gemessen in 20%iger wäßriger Lösung) mit Wasser klar oder nur mit leichter Trübung bis zu einem Festkörpergehalt von 20 % verdünnbar ist, und die Lösung beim Verdünnen mit Wasser bei einem
- 20 Festkörper von 25 bis 40 % ein Viskositätsmaximum von mehr als 5 Pa.s aufweist,
- (B) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% eines Gemisches aus
- (Ba) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren Lösemitteln
- 25 mit einer Verdunstungszahl (nach DIN 53170) von weniger als 30 und
- (Bb) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren bei Normaltemperatur vollständig mit Wasser mischbaren, jedoch mit einem Benzinkohlenwasserstoff-lösemittel mit einem Siedebereich von 80
- 30 bis 110°C und einem Aromatengehalt von maximal 5 % nicht mischbaren Lösemittel, welches eine Verdunstungszahl von über 60 aufweist,
- 35 (C) 1 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer farb- und/oder effektgebenden Komponenten,

- 1 (D) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%
einer oder mehrerer im Milieu der Lackprä-
paration stabilen Dispersion auf Basis
von Vinylpolymeren, Polykondensaten oder
5 Polyadditionsharzen und
(E) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-%
eines oder mehrerer teilweise oder
vollständig veretherter Amino-Formaldehyd-
Kondensate.

10 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der
gemäß Hauptanspruch gekennzeichneten Zubereitungen
als Basisschichten für Zweischicht-Decklackierungen,
insbesondere für Metalleffektlacke.

15 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen ergeben insbesonde-
re bei Verwendung von metallischen Pigmenten Überzüge
mit einem besonders guten Metall-Effekt, da sie zu
einer sehr günstigen Anordnung und Fixierung der
20 metallischen Pigmente im Lackfilm führen. Aber auch bei
Verwendung konventioneller, nicht metallischer Pigmente
ergeben sich Überzüge mit ausgezeichneter dekorativer
Wirkung. Ein besonderer Vorteil der Überzugsmittel
liegt darin, daß sie beim Aufbringen einer weiteren
25 Überzugsschicht auf den vorgetrockneten aber noch nicht
eingebraunten Film nur ein sehr geringes oder kein
Anlösen zeigen.

Im einzelnen bestehen die erfindungsgemäßen Basisschich-
30 ten aus den folgenden Komponenten und spezifischen
Materialien:

Die Komponente (A) stellt ein in bekannter Weise nach
einem Verfahren der Lösungspolymerisation hergestelltes
35 Polymerisat dar. Anspruchsgemäß weist das Polymerisat

- 6 -

1 eine Glasübergangstemperatur (T_g) zwischen -55°C und $+25^\circ\text{C}$. Bevorzugt werden Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -50°C und 0°C .

5 Eine angenäherte Berechnung der Glasübergangstemperatur aus der Glasübergangstemperatur der Homopolymeren der eingesetzten Monomeren kann nach folgender Formel erfolgen:

$$10 \quad \frac{1}{T_g} = \sum_{i=1}^i \frac{K_i}{T_{g_i}}$$

T_g = Glasübergangstemperatur des Copolymeren in $^\circ\text{K}$

15 T_{g_i} = Glasübergangstemperatur des Homopolymerisates des Monomeren i in $^\circ\text{K}$

K_i = Anteil des Monomeren i im Copolymeren in Gew.-%

Für den Aufbau der Copolymerisate (Komponente A) werden
20 folgende Gruppen von Monomeren eingesetzt.

40 bis 60 % der Monomerbausteine sind Vinyl- oder Vinylidenmonomere, welche außer der α,β -ethylenischen Doppelbindung keine funktionelle Gruppe tragen
25 (Gruppe A). Dazu zählen die C_1 - bis C_{12} -Alkanolester der Acryl- bzw. Methacrylsäure und aromatische Monomere wie Styrol, Vinyltoluol, p-tert. Butylstyrol u.ä.

Ein weiterer Bestandteil der Komponente (A) sind 30
30 bis 40 Gew.-% C_2 -bis C_4 -Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure (Gruppe Ab). Bevorzugt werden Hydroxyethyl(meth)acrylat und 2-Hydroxypropyl-(meth)acrylat eingesetzt. Diese Gruppe kann, vorteilhafterweise nur teilweise, durch N-Methylol(meth)acrylsäureamid
35 (Gruppe Ac) ersetzt werden.

- 7 -

- 1 Als weitere Gruppen werden 2 bis 17 Gew.-% (Meth)acrylsäureamid (Gruppe Ad) und 0 bis 8 Gew.-% C₁-bis C₄-alkoxylierte (Meth)acrylsäureamide (Ae) eingesetzt.
- 5 Die für die nach zumindest teilweiser Neutralisation gegebene Wasserlöslichkeit notwendigen Carboxylgruppen werden durch die Verwendung von 2 bis 8 Gew.-% von α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acryl- oder Methacrylsäure eingeführt (Af).
- 10 Gegebenenfalls kann die Monomerenzusammensetzung überdies bis zu 0,8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, einer mehrfach- α,β -ethylenisch ungesättigten Verbindung enthalten. Als solche kommt vorzugsweise
- 15 Divinylbenzol zum Einsatz. Weitere Verbindungen dieser Art sind Di- oder Triacrylate, wie Ethylenglykoldimethacrylat oder Propantrioltrimethacrylat.
- Die Mengenverhältnisse werden innerhalb des angegebenen
- 20 Rahmens so gewählt, daß die Copolymerisate nach Neutralisation der 60 Gew.-%igen Lösung mit Ammoniak bis zu einem pH-Wert von 7,2 bis 7,5 beim Verdünnen mit Wasser eine klare oder höchstens leicht trübe 20 Gew.-%ige Lösung ergeben. Die Bestimmung des pH-Wertes
- 25 erfolgt in der 20%igen wäßrigen Lösung. Es ist für die erfindungsgemäßen Harze der Komponente (A) wesentlich, daß ihre Löslichkeitseigenschaften auch bei Verwendung von multifunktionellen Monomeren der Gruppe (Ag) erhalten bleiben.
- 30 Ein weiteres Kriterium der Copolymerisate liegt in ihrem Viskositätsverhalten. Bei richtiger Auswahl des Verhältnisses zwischen den ionischen Gruppierungen und den übrigen Monomeren zeigen die erfindungsgemäß
- 35 einsetzbaren Polymerisate beim Verdünnen mit Wasser

1 nach Einstellung des pH-Wertes mit Ammoniak auf 7,2 bis
7,5 einen starken Viskositätsanstieg, welcher bei einem
Festkörpergehalt zwischen 25 und 40 % ein Maximum von
mehr als 5 Pa.s aufweisen muß.

5 Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist das
im Anspruch als Komponente (B) angeführte Lösemittel-
gemisch, welches einen Anteil von 10 bis 40 Gew.-%
der Zubereitung darstellt. Vorzugsweise werden 20 bis
10 35 Gew.-% des Lösemittelgemisches eingesetzt.

Dieses Lösemittelgemisch besteht aus jeweils 20 bis
80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösemittel mit einer
Verdunstungszahl (nach DIN 53 170) von weniger als
15 30 (Gruppe Ba) bzw. einem oder mehreren Lösemitteln
mit einer Verdunstungszahl von über 60 (Gruppe Bb),
wobei die Lösemittel der Gruppe (Bb) bei Normaltempera-
tur vollständig mit Wasser mischbar sind, jedoch
mit einem spezifizierten Benzinkohlenwasserstoff
20 nicht mischbar sind. Der Benzinkohlenwasserstoff ist
durch einen Siedebereich von 80 bis 110°C, sowie durch
einen Aromatengehalt von maximal 5 Gew.-% spezifiziert.

Zur Gruppe (Ba) gehören Lösemittel wie Methanol,
25 Ethanol, Propanol, Aceton, Dioxan, Propylenglykolmono-
methylether. Bevorzugtes Lösemittel dieser Gruppe ist
Ethanol. Die Lösemittel dieser Gruppe können zur Gänze
oder teilweise als Polymerisationsmedium für die
Komponente (A) dienen.

30 Zur Gruppe (Bb) gehören beispielsweise Glykole und
Glykolether wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethy-
lenglykolmonomethyl- bzw. -ethylether. Ein besonders
bevorzugtes Lösemittel ist N-Methylpyrrolidon.

35

- 1 Die Nichtmischbarkeit dieser Lösemittel wird durch
Mischen bei Raumtemperatur von gleichen Teilen des
Lösemittels mit dem spezifizierten Benzinkohlenwasser-
stoff geprüft und äußert sich durch eine relativ rasche
5 Ausbildung von zwei getrennten Phasen.

Als farbgebende bzw. effektgebende Komponente (C),
welche 1 bis 30 Gew.-% der Zubereitung beträgt, können
je nach Einsatzzweck die für Uni-Lackierung oder
10 für Effektlackierung üblichen und bekannten anorgani-
schen oder organischen Pigmente oder Farbstoffe bzw.
Metallpigmente bzw. Kombinationen dieser Produkte ein-
gesetzt werden.

- 15 Als Farbstoffe bzw. Pigmente werden beispielsweise
Titandioxid, Graphit, Ruß, Zinkchromat, Strontiumchromat,
Bariumchromat, Bleichromat, Bleicyanamid, Bleisilicochro-
mat, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Chromoxid, Zinksulfid,
Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Eisenoxidrot, Eisenoxid-
20 schwarz, Ultramarinblau, Phthalocyaninkomplexe, Naphthol-
rot, Chinacridone, halogenierte Thioindigo-Pigmente
eingesetzt.

- Als besonders bevorzugte Pigmente werden Metallpigmente
25 einzeln oder im Gemisch, wie Kupfer, Kupferlegierungen,
Aluminium und Stahl, vorzugsweise Aluminium in wenigstens
überwiegendem Anteil, verwendet, und zwar in einer
Menge von 0,5 bis 25 Gew.-% bezogen auf den gesamten
Festkörpergehalt der Überzugsmittel an Bindemitteln.
30 Bei Mischungen aus einem oder mehreren der obengenannten
nichtmetallischen Pigmente bzw. Farbstoffe mit Metallpig-
menten werden die Anteile so gewählt, daß der erwünschte
Metall-Effect nicht unterdrückt wird.

- 1 Zur Erzielung günstiger Eigenschaften bezüglich der Applizierbarkeit (Spritzbarkeit) und einer rascheren Antrocknung der Basisschicht durch physikalische Trocknung können die Zubereitungen überdies bis zu 20 %
5 einer oder eine Mischung verschiedener wäßriger Polymerdispersionen enthalten (Komponente D). Diese Dispersionen, welche auf Basis von Polymerisaten, Polykondensaten oder Polyadditionsharzen aufgebaut sein können, müssen selbstverständlich im Milieu der Gesamtzubereitung stabil sein. Dies gilt insbesondere in bezug auf
10 den pH-Wert, die vorhandenen Lösemittel und die Pigmente bzw. Füllstoffe. Bevorzugte Dispersionen sind Poly(meth)acrylate oder Styrol-Acrylat-Copolymerdispersionen, wie sie im Handel in großer Zahl zur Verfügung
15 stehen. Weiters sind auch Dispersionen auf Basis von Polyestern und in manchen Fällen besonders günstig Polyurethandispersionen einsetzbar. Ein bevorzugter Mengenbereich für alle Dispersionen liegt bei 5 bis 15 Gew.-% der Zubereitung.
- 20 Zur Vernetzung der Filme enthalten die Zubereitungen, sofern sie nicht im ausreichenden Maße selbstvernetzende Eigenschaften aufweisen, bis zu 20 Gew.-% eines Amino-Formaldehyd-Kondensates (Komponente E).
- 25 Der bevorzugte Bereich für diese Komponente liegt zwischen 3 und 12 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung. Bevorzugt werden wasserlösliche oder wasserverträgliche Melamin-Formaldehyd-Kondensate, deren Methylolgruppen teilweise oder vollständig mit
30 Methanol verethert sind, eingesetzt.

Bei der Herstellung der Überzugsmittel wird das Copolymerisat (A), welches in Lösung, vorzugsweise in Ethanol vorliegt mit einem Amin, vorzugsweise einem tertiären
35 Alkanolamin, wie Dimethyl- oder Diethyl-ethanolamin auf einem pH-Wert von 7,0 bis 7,5 neutralisiert.

- 1 Mit einem Teil der neutralisierten Komponente (A)
werden auf entsprechenden Dispergiergeräten wie Sand-,
Perl- oder Kugelmøhlen mit den Pigmenten bzw. Füllstof-
fen Farbpasten hergestellt. Bei Bedarf können dabei
5 auch Anteile Wasser und/oder des Lösungsmittels der
Komponente (B) oder des Aminoharzes (Komponente E)
mitverwendet werden. Überdies können auch übliche
Dispergier- oder Netzmittel zur Anwendung kommen.
Metallpigmente werden zweckmäßig vor der Einarbeitung
10 in das Bindemittel mit einem Teil der Lösemittelkompo-
nente (B) vordispergiert.

Die so erhaltenen Pigmentzubereitungen werden mit
restlichem Polymerisat (A) und Aminoharz (E) aufgelackt
15 und mit restlichem Lösungsmittel(gemisch) (B) und
Wasser vorverdünnt. Danach wird gegebenenfalls die
Dispersion (D) zugesetzt und der pH-Wert auf 6,5 - 9,
vorzugsweise 7,0 bis 8,0 eingestellt. Weiterhin werden
der Festkörpergehalt und die Viskosität auf die den
20 jeweiligen Applikationsbedingungen angepaßten Werte
eingestellt.

Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der
Regel einen Festkörpergehalt von 10 bis 30 Gew.-% auf,
25 und ihre Auslaufzeit nach DIN 53211/20°C beträgt 13
bis 25 Sekunden, vorzugsweise 15 bis 18 Sekunden. Ihr
Wasseranteil beträgt 50 bis 80 Gew.-%, der an organi-
schen Lösungsmitteln 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen
auf das gesamte Überzugsmittel.

- 30 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auch
weitere übliche Zusätze wie Verdickungsmittel, Füll-
stoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Lichtschutzmittel,
Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Verlaufmittel,
35 Wachse, Entschäumer und Katalysatoren einzeln oder im

- 1 Gemisch in den üblichen Mengen enthalten. Diese Substanzen können den Einzelkomponenten und/oder der Gesamtmischung zugesetzt werden. Der Zusatz anderer in der Lackindustrie üblichen Lösemittel darf selbstverständlich nur in einem Ausmaß erfolgen, daß die rheologische Charakteristik des Überzugsmittels nicht beeinträchtigt wird.

- Die Applikation erfolgt mit den praxisüblichen Vorrichtungen, wobei im Falle von Metalleffekt-Basislacken bei Verwendung des Luftspritzverfahrens ein besonders gleichmäßiger und heller Effekt erzielt wird. Jedoch können auch rein elektrostatische oder luftunterstützte elektrostatische Auftragsverfahren oder Kombinationen dieser Verfahren zur Anwendung kommen. Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel zeichnen sich durch eine sehr gute Applizierbarkeit beim Spritzauftrag aus. Die günstigen Eigenschaften werden vor allem durch das rheologische Verhalten der Polymerisationskomponente (A) im wässrigen Milieu bewirkt, welches durch das ausgewählte Lösemittelsystem (B) noch verstärkt wird.

- Nach einer Abluftzeit von 5 - 10 Minuten bei Raumtemperatur kann naß-auf-naß mit einem transparenten Überzugslack überlackiert werden. In bestimmten Fällen, z. B. falls eine Verkürzung der Abluftzeit gewünscht wird, oder im Falle einer sehr hohen Luftfeuchtigkeit, empfiehlt sich das Einschalten einer Warmblaszone vor dem Auftrag des transparenten Überzugslackes.

- Als transparente Überzugslacke kommen konventionelle lösungsmittelhaltige, wasserverdünnbare oder Pulverlacke in Frage. In besonderer Weise eignen sich dafür 2-Komponenten-Klarlacke auf Basis von Acryl- und/oder Polyesterharzen, welche mit Polyisocyanaten gehärtet

1 werden, oder 1-Komponenten-Klarlacke auf Acrylharz-
Melaminharz-Basis. Der Mehrschichtüberzug wird dann
gemäß den Anforderungen des Überzugs-Klarlackes bei
der erforderlichen Temperatur ausgehärtet.

5 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung,
ohne sie zu beschränken. Alle Angaben in Teilen oder
Prozenten beziehen sich, sofern nichts anderes an-
gegeben ist, auf Gewichtseinheiten.

10 Herstellung bzw. Kennzeichnung der in den Beispielen
eingesetzten Komponenten und Hilfsstoffen

(1) Herstellung der Copolymeren (Komponente A)

15 Die Mengenangaben für die Ausgangsmaterialien
und Kennzahlen dieser Komponente sind in der
Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Herstellung erfolgt
nach den üblichen Methoden der Lösungspolymerisation.
20 Dabei wird ein Teil des als Polymerisationsmedium
dienenden Lösemittels in einem mit Rührer, Rückfluß-
kühler, Thermometer und Zugabegeräß ausgestatteten
Reaktionsgefäß vorgelegt. Bei Rückflußtemperatur
wird die Mischung der Monomeren, des restlichen
25 Lösemittels sowie Initiator und Regler innerhalb
von 4 Stunden aus dem Zugabegeräß gleichmäßig
zugegeben. Nach weiteren 3 Stunden Reaktionszeit
wird weiterer Initiator zugegeben. Nach weiteren
2 Stunden Reaktionszeit wird ein Teil des Löse-
30 mittels abdestilliert.

(2) Zusammensetzung und Kennzeichnung der farb- und/
oder effektgebenden Komponente (C)

35 Als Komponente (C) werden in den Beispielen folgende
Pigmentzubereitungen eingesetzt:

1 (C1) 43,25 Tle Aluminiumpaste (1)
 56,18 Tle Propylenglykolmonomethylether
 0,57 Tle anionisches Netzmittel (2)

5 100,00

(1) Aluminiumpaste Typ 4 gemäß ISO R 1247 ca.
 68%ig an 99,99 %igem Aluminium, Teilchen-
 gröÙe unter 44 µm, mit speziellen Emulgatoren
 10 und Stabilisatoren für den Einsatz in Wasser-
 lacken (Handelsname TOYO 8160 SE, Toyo Aluminium
 KK, Japan)

(2) Hochmolekulare, ungesättigte Polycarbonsäure
 15 kombiniert mit lackverträglichem Siliconharz
 (Wirksubstanz 50 %, klare gelbe Flüssigkeit,
 Flammpunkt ca 28°C; Handelsname BYK P 104 S,
 BYK-Mallinckrodt, BRD)

20 (C2) 24,40 Tle Copolymer (A3)
 0,90 Tle Dimethylethanolamin
 8,50 Tle Propylenglykolmonomethylether
 0,30 Tle anionisches Netzmittel (siehe C1)
 8,30 Tle N-Methylpyrrolidon
 25 57,60 Tle TiO₂ (Rutil-Typ)

100,00

(C3) 26,80 Tle Copolymer (A3)
 30 5,30 Tle Dimethylethanolaminlösung (10%ig in H₂O)
 61,10 Tle H₂O
 0,30 Tle anionisches Netzmittel (siehe C1)
 6,50 Tle HOSTAPERMBLAU B3G (HOECHST AG, BRD)

35 100,00

- 1 (C4) wie (C3), jedoch als Farbpigment
6,50 Tle Farbruß (PRINTEX U)

(3) Kennzeichnung der Dispersionskomponente (D)

- 5 (D1) Selbstvernetzende, feindisperse Copolymerisat-
dispersion auf Basis Styrol/Acrylat, Festkörper-
gehalt: ca. 45 %; pH-Wert (DIN 53785): 3 - 4;
Mindestfilmbildetemperatur: 0°C (z. B. MOWILITH
10 LDM 7130, HOECHST AG, BRD)
- (D2) Wäßrige, einkomponentige aliphatische Polyure-
thandispersion; Festkörpergehalt: ca. 34 %;
pH-Wert (DIN 53785): 7,5 - 8,5; Mindestfilm-
15 bildetemperatur: unter 0°C (z. B. NEO-REZ R-961,
Polyvinyl Chemie, NE)
- (D3) Mittelviskose, feinteilige Acrylsäureester-co-
polymer-Dispersion; Festkörpergehalt: ca. 46 %;
20 pH-Wert: 8 - 9; Mindestfilmbildetemperatur:
ca. 40°C (z. B. MOWILITH LDM 7760, HOECHST AG,
BRD)

(4) Kennzeichnung der Aminoharzkomponente (E)

- 25 (E1) Handelsübliches wasserlösliches, partiell mit
Methanol verethertes Melamin-Formaldehyd-Kon-
densat; im Mittel ca. 5 - 6 Methylolgruppen,
davon verethert ca. 3 - 4; Festkörpergehalt:
30 62 % Lösemittel, Diethylenglykoldimethylether
(z. B. RESYDROL WM 501, VIANOVA, AT)
- (E2) Handelsübliches Hexamethoxymethylmelamin Fest-
körpergehalt: ca. 95 % (z. B. MAPRENAL VMP 3904,
35 HOECHST AG, BRD)

- 1 Beispiele 1 - 14: Die Zusammensetzung und Eigenschaften
 der Basisschicht-Zubereitungen und der Zweischicht-
 lackierungen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Die
 einzelnen Komponenten werden in der angegebenen Reihen-
 5 folge unter gutem Rühren vermischt, falls erforderlich
 mit Wasser auf eine Auslaufzeit von 15 bis 18 Sekunden
 (DIN 53211, 20°C) eingestellt und durch Spritzen
 auf gereinigten Stahlblechen bzw. im Aufbau auf K-ETL-
 Grundierung / Automobilfüller appliziert. Der Auftrag
 10 erfolgte mit einer Luftspritzpistole (Düsendurchmesser
 1,2 mm) bei einem Spritzdruck von 6 bis 7 bar in drei
 Passagen. Vor dem Überspritzen mit dem Klarlack wurde
 die Basisschicht 5 Minuten bei 60°C getrocknet.
- 15 Als Deckschicht für die Zweischichtlackierung wurde
 ein Klarlack folgender Zusammensetzung verwendet:
- 56,8 Tlen eines handelsüblichen fremdvernetzenden
 Acrylharzes (60%ig in SHELLSOL A/Butyl-
 acetat, Viskosität ca. 1000 mPa.s/25°C;
 20 Säurezahl 12 - 22 mg KOH/g; z. B. VIACRYL
 SC 341, VIANOVA, AT),
- 22,9 Tlen eines mit Isobutanol veretherten Melamin-
 harzes (60%ig in Butanol, Viskosität ca.
 25 (800 mPa.s/25°C, VIAMIN MF 514, VIANOVA,
 AT),
- 13,75 Tlen eines aromatenreichen Kohlenwasserstoff-
 lösemittels (Siedebereich 160 - 182°C,
 Anilinpunkt 15°C, Kauri-Butanol-Wert 90)
 30 und
- 6,55 Tlen Butanol.
- Der Klarlack wird mit dem obengenannten KW-Lösemittel
 35 auf eine Spritzviskosität entsprechend einer Auslaufzeit
 gemäß DIN 53211/23°C von 22 Sekunden eingestellt.

- 17 -

1 Nach dem Einbrennen (25 Minuten / 140°C) resultiert
eine Trockenfilmstärke von 40 µm.

5 Die Beispiele 13 und 14 sind Vergleichsbeispiele
mit Basisschichten, in denen die Komponente (A) nicht
die geforderten Eigenschaften, insbesondere ein ent-
sprechendes Viskositätsverhalten zeigt.

10

15

20

25

30

35

TAB 1: Zusammensetzung und Kennwerte der Komponente (A)

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9 (V)	A 10 (V)
LÖSEMittel (vorgelegt)										
Ethanol	431	431	431	466	—	453	—	431	309	—
Isopropanol	—	—	—	—	—	—	553	—	—	307
Methoxypropanol	—	—	—	—	752	—	—	—	—	—
ZUGABEMISCHUNG:										
(Aa) Ethylacrylat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	425
Methylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	425
n-Butylacrylat	—	—	—	—	—	200	—	—	—	—
2-Ethylhexylacrylat	464,2	522	556	470	289	—	—	464	111	—
n-Decylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	200	—	—	—
Styrol	—	—	—	—	289	200	200	—	111	—
(Ab) Hydroxyethylacrylat	334,6	323	326	170	417	185	185	334,6	160	—
Hydroxyethylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
2-Hydroxypropylmethacrylat	—	—	—	—	—	185	185	—	—	—
(Ac) N-Methylolmethacrylamid	—	—	—	165	—	—	—	—	—	—

Fortsetzung Tabelle 1

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9 (V)	A 10 (V)
(Ad) Methacrylamid	145,6	67,6	33,7	115	105	150	150	145	40,5	—
(Ae) Butoxymethylmethacrylamid	—	—	—	—	88	—	—	—	34	—
(Af) Acrylsäure	30,2	47,3	47,8	60	52	—	—	30,2	20	100
Methacrylsäure	—	—	—	—	—	80	80	—	—	—
(Ag) Divinylbenzol	—	—	—	—	—	—	—	11,7	—	—
LÖSEMittel (in der Zugabemischung)										
Ethanol	333	280	279	302	—	333	—	333	160	—
Isopropanol	—	—	—	—	—	—	333	—	—	360
Methoxypropanol	—	—	—	—	447	—	—	—	—	—
Azodisobuttersäuredinitril (AEDN)	12,5	12,1	11,5	12,0	15,8	12,0	12,0	12,5	6,0	13,0
tert.Dodecylmercaptan	2,1	2,0	1,9	2,0	2,6	3,0	3,0	—	1,0	2,2
Nachgabe AEDN	4,0	4,0	4,0	2,0	5,3	2,0	2,0	4	2,0	2,0
Abdestill. Lösemittel	120	90	70	—	—	—	—	—	—	—

0195931
2550

- 20 -

Fortsetzung Tabelle 1

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9 (V)	A 10 (V)
KENNWERTE										
Festkörpergehalt (%)	60	60	60	56	51	56	53	50	50	60
Tg (berechnet, °C)	-34	-43	-48	-19	0	22	21	-34	0	36
Viskositätsmaximum beim Verdünnen mit Wasser										
(Festkörpergehalt 25-40%)										
Pa.s										
Aussehen der 20%igen Lösung (pH 7,2-7,5)	KL	IT	KL	IT	KL	IT	IT	KL	T	IT

← ————— über 5 ————— → x)

x) Beim Verdünnen tritt keine Viskositätssteigerung auf

KL = klar
IT = leicht trüb
T = milchig trüb

0195931

2550

- 21 -

Tabelle 2

KOMPONENTEN	BEISPIEL														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14(V)	15(V)
A 1	21,30	21,30	28,30	4,80	27,40	20,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A 2	—	—	—	—	—	—	21,30	—	—	—	—	—	—	—	—
A 3	—	—	—	—	—	—	—	21,50	—	—	—	—	—	—	—
A 4	—	—	—	—	—	—	—	—	22,83	—	—	—	—	—	—
A 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,05	—	—	—	—	—
A 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,83	—	—	—	—
A 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,12	—	—	—
A 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,56	—	—
A 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,10	—
A 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,30
E 1	8,80	—	—	3,90	—	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80
E 2	—	5,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ethanol	9,60	12,65	9,70	—	9,40	9,60	9,60	9,40	8,07	5,85	8,07	6,78	5,34	6,80	12,63
DMEB	4,20	4,20	5,30	—	5,10	4,00	4,20	6,00	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	6,00	16,80

Tabelle 2 Fortsetzung

BEISPIEL															
KOMPONENTEN	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14(V)	15(V)
C 1	10,20	10,20	10,30	—	10,00	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20
C 2	—	—	—	41,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C 3	—	—	—	—	—	2,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C 4	—	—	—	—	—	1,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NWP	9,60	9,60	9,70	—	9,40	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60
Wasser	25,90	25,90	26,20	39,00	25,30	23,00	25,90	24,10	25,90	25,90	25,90	25,90	25,90	24,10	13,30
D 1	10,40	10,40	10,50	—	—	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40
D 2	—	—	—	—	13,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D 3	—	—	—	10,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(I)	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	V	V
(II)	← KEIN ABLAUFEN →														
(III)	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1	3	3

1 Erklärungen zur Tabelle 2:

(V) Vergleichsbeispiel

5 DMEA Dimethylethanolamin (10%ige Lösung in Wasser)

NMP N-Methylpyrrolidon

(I) Prüfung der Lagerstabilität der Basislacke
10 (7 Tage bei 50°C)
K keine Veränderung
K- leichte Phasentrennung
V Vergrauen der Aluminiumpigmentteilchen

15 (II) Prüfung des Applikationsverhaltens
G starkes Ablaufen, "Gardinenbildung"

(III) Beurteilung der eingebrannten 2-Schichtlackierung
1 einwandfreier Effekt, hoher Glanz
20 2 einwandfreier Effekt bei noch zufrieden-
stellendem Glanz
3 wolkiger Effekt, mäßiger Glanz

25

30

35

1 Patentansprüche:

- 5 1. Wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Verwendung in Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, organische Hilfslösemittel und übliche Hilfsstoffe enthaltenden Basisschichten ("base coats") von Zweischicht-Decklackierungen, insbesondere in Metallpigmente enthaltenden Basisschichten, auf der Basis von Acrylatcopolymeren, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Basisschicht enthält
- 10 (A) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines Copolymerisates mit einer Glasübergangstemperatur zwischen - 55°C und + 25°C, vorzugsweise
- 15 zwischen -50°C und 0°C und aufgebaut aus
- (Aa) 40 bis 60 Gew.-% Vinyl- oder Vinylidenverbindungen, welche außer der α,β -ethylenischen Doppelbindung keine weiteren funktionellen Gruppen aufweisen,
- 20 (Ab) 30 bis 40 Gew.-% Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure und/oder
- (Ac) 30 bis 40 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylsäureamid,
- 25 (Ad) 2 bis 17 Gew.-% (Meth)acrylsäureamid,
- (Ae) 0 bis 8 Gew.-% alkoxy-methyliertes N-Methylol(meth)acrylsäureamid,
- (Af) 2 bis 8 Gew.-% α,β -ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, vorzugsweise (Meth)-
- 30 acrylsäure und
- (Ag) 0 bis 0,8 Gew.-% einer di- α,β -ungesättigten Verbindung, vorzugsweise Divinylbenzol,

- 1 mit der Maßgabe, daß eine 60 Gew.-%ige Lösung des
Copolymerisats in Ethanol nach Neutralisation der
Carboxylgruppen mit Ammoniak bis zum Erreichen eines
5 pH-Wertes von 7,2 bis 7,5 (gemessen in 20%iger wäßriger
Lösung) mit Wasser klar oder nur mit leichter Trübung
bis zu einem Festkörpergehalt von 20 % verdünnbar ist,
und die Lösung beim Verdünnen mit Wasser bei einem
Festkörper von 25 bis 40 % ein Viskositätsmaximum von
mehr als 5 Pa.s aufweist,
- 10 (B) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-%
eines Gemisches aus
(Ba) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren Lösemitteln
mit einer Verdunstungszahl (nach DIN
53170) von weniger als 30 und
15 (Bb) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren bei Normaltem-
peratur vollständig mit Wasser mischbaren,
jedoch mit einem Benzinkohlenwasserstoff-
lösemittel mit einem Siedebereich von 80
20 bis 110°C und einem Aromatengehalt von
maximal 5 % nicht mischbaren Lösemittel,
welches eine Verdunstungszahl von über
60 aufweist,
- (C) 1 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer farb- und/oder
effektgebenden Komponenten,
- 25 (D) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%
einer oder mehrerer im Milieu der Lackprä-
paration stabilen Dispersion auf Basis
von Vinylpolymeren, Polykondensaten oder
Polyadditionsharzen und
30 (E) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-%
eines oder mehrerer teilweise oder
vollständig veretherter Amino-Formaldehyd-
Kondensate.

- 1 2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Lösungspolymerisat, hergestellt in einem der Lösemittel der Komponente (B) ist.

5

3. Verwendung der Überzugsmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, in Kombination mit Klarlackdeckschichten für vorzugsweise Metallpigmente enthaltende Zweischichtdecklacke.

10

15

20

25

30

35

0195931



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 2145

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, X	EP-A-0 029 597 (DU PONT) * Ansprüche *	1	C 09 D 3/80 C 08 L 25/14
D, X	US-A-3 862 071 (J. DICARLO) * Ansprüche *	1	
X	EP-A-0 071 071 (HOECHST) * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 D 3/80 C 08 L 25/14 C 08 L 33/06
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-06-1986	Prüfer FOUQUIER J.P.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPA Form 1503 03 82